

BIODEGRADABLE RESIN COMPOSITIONS

Patent number: WO0142367

Publication date: 2001-06-14

Inventor: TOKIWA YUTAKA (JP); TSUCHIYA AKIHITO (JP)

Applicant: JP NAT INST OF ADVANCED IND SC (JP); C P R CO LTD (JP); TOKIWA YUTAKA (JP); TSUCHIYA AKIHITO (JP)

Classification:

- **international:** C08L1/12; C08L5/14; C08L67/02; C08L67/04; C08L1/00; C08L5/00; C08L67/00; (IPC1-7): C08L101/16; C08L5/14; C08L67/00

- **european:** C08L1/12; C08L5/14; C08L67/02; C08L67/04

Application number: WO2000JP08725 20001208

Priority number(s): JP19990349437 19991208

Also published as:



EP1247840 (A1)

US6669771 (B2)

US2003079654 (A1)

CA2395427 (A1)

EP1247840 (B1)

[more >>](#)

Cited documents:



JP11046722

JP2000325047

US5532350

[Report a data error](#)

Abstract of WO0142367

Biodegradable resin compositions having an improved biodegradability or an additional useful function (antimicrobial barrier function) while sustaining the mechanical properties of the biodegradable resin per se. More particularly speaking, biodegradable resin compositions characterized by containing a biodegradable resin (for example, polylactic acid-type polymer) and a mannan digestion product (for example, mannooligosaccharide). Various biodegradable products prepared by molding these biodegradable resin compositions into arbitrary shapes.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年6月14日 (14.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/42367 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 101/16, 5/14, 67/00 (71) 出願人および
 (72) 発明者: 常盤 豊 (TOKIWA, Yutaka) [JP/JP]; 〒305-
 0046 茨城県つくば市東1丁目1番3 経済産業省産業技
 術総合研究所 生命工学工業技術研究所内 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/08725 (72) 発明者: および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 土屋明人
 (TSUCHIYA, Akihito) [JP/JP]; 〒520-3234 滋賀県甲賀
 郡甲西町中央5-116-1 Shiga (JP).

(22) 国際出願日: 2000年12月8日 (08.12.2000) (74) 代理人: 三枝英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.) ; 〒
 541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNK
 ビル Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AU, BB, CA, IL, IN, IS, JP, LK, LR, NZ,
 SG, TT, US, ZA.

(26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
 SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH,
 CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
 SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
 GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) 優先権データ:
 特願平11/349437 1999年12月8日 (08.12.1999) JP (73) 添付公開書類:
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 工業技
 術院長が代表する日本国 (JAPAN as represented by
 SECRETARY OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCI-
 ENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東
 京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP). 株式会
 社 シー・ピー・アール (C・P・R CO., LTD.) [JP/JP];
 〒670-0965 兵庫県姫路市東延末4丁目102番地 Hyogo
 (JP).

添付公開書類:
 — 國際調査報告書

/ 続葉有 /

(54) Title: BIODEGRADABLE RESIN COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: 生分解性樹脂組成物

(57) Abstract: Biodegradable resin compositions having an improved biodegradability or an additional useful function (antimicrobial barrier function) while sustaining the mechanical properties of the biodegradable resin per se. More particularly speaking, biodegradable resin compositions characterized by containing a biodegradable resin (for example, polylactic acid-type polymer) and a mannan digestion product (for example, mannooligosaccharide). Various biodegradable products prepared by molding these biodegradable resin compositions into arbitrary shapes.

(57) 要約:

本発明は、生分解性樹脂自身の機械的性質はそのままで、より改善された生分解性、またはさらに有用な機能（抗菌バリア性）を備えた生分解性樹脂組成物を提供する。具体的には、本発明はポリ乳酸系重合体等の生分解性樹脂とマンノオリゴ糖等のマンナン分解物を含有することを特徴とする生分解性樹脂組成物である。さらに本発明は該生分解性樹脂組成物を任意の形状に成形して調製される生分解性の各種製品である。

WO 01/42367 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

生分解性樹脂組成物

5 技術分野

本発明は生分解性樹脂組成物に関する。より詳細には、本発明は生分解性樹脂が備える強度や物性はそのままにして、より低コストで生産できる生分解性樹脂組成物、生分解性がより改善されてなる生分解性樹脂組成物、またはさらに有用な機能が付加された樹脂組成物に関する。
10

15 背景技術

従来から、軽量性、耐久性並びに成型加工性に優れることなどから、プラスチックが多岐の分野に使用されている。しかしながら、その一方で、プラスチックは自然環境下で殆ど分解されないため土中に埋設処理すると半永久的に残存し、また焼却処理すると有害ガスを発生したり、焼却炉を傷めたりする等の問題が生じ、その廃棄処理が環境問題の一つとしてクローズアップされている。
20

このため、地球環境の保全を図るために生分解性樹脂の開発が精力的に進められている。現在これらの生分解性樹脂は、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリビニルアルコール、ポリブチレンサクシネート及びその共重合体などの化学合成系樹脂；ポリヒドロキシブチレート・バリレート共重合体などの微生物系；アセチルセルロースなどの天然物利用系などに分類されている。さらにこれらの樹脂に澱粉や加工澱粉を配合してコストダウンや生分解性の改善を行うことが提案されている（特開平2-14228号公報、特開平3-31333号公報、特

開平4-248851号公報、特開平5-331315号公報、特開平6-207047号公報等)。

しかしながら、生分解性樹脂に澱粉等を配合すると、
生分解性は改善するが、樹脂組成物並びにその成形品
5 (樹脂加工品)に要求される強度や伸長率などの機械的
性質が大幅に低下して脆くなるという問題がある。この
ため、実用的には樹脂に対する澱粉の配合量が制限され、
期待するコストダウンも図られていないのが実情である。

10

発明の開示

本発明の目的は、生分解性樹脂自身の機械的性質は殆どそのままにした状態で、より改善された生分解性を有する生分解性樹脂組成物を提供することである。また本発明の目的は、生分解性樹脂自身の機械的性質は殆どそのままにした状態で、低コストで製造できる生分解性樹脂組成物を提供することである。さらに本発明の目的は、生分解性樹脂自身の機械的性質は殆どそのままにした状態で、さらに有用な機能を備えた生分解性樹脂組成物を提供することである。

15

本発明者らは、上記課題を解決すべく日夜鋭意研究を重ねていたところ、生分解性樹脂にマンナン分解物を配合することによって、生分解性がより改善された樹脂組成物を調製することができ、しかも該樹脂組成物並びにその成形体は機械的性質が生分解性樹脂単独を用いる場合とほぼ同等であるにもかかわらず、生分解性樹脂単独よりも低いコストで製造できることを見出した。さらに本発明者らは、生分解性樹脂とマンナン分解物からなる樹脂組成物は、マンナン分解物の配合割合に応じて、細菌を吸着ないしは付着するという特有の効果を發揮する

20

25

ことを見出し、該樹脂組成物を各種製品に応用することにより、抗菌バリア性のある製品が調製できる可能性を確認した。なお、本発明の樹脂組成物が有する優れた生分解性は、上記細菌を吸着・付着するという本発明の樹脂組成物特有の性質が一要因になっているものと思われる。
5

本発明は、かかる知見に基づいて開発されてものである。すなわち、本発明は、下記に掲げる生分解性樹脂組成物である：

10 項 1. 生分解性樹脂及びマンナン分解物を含有することを特徴とする生分解性樹脂組成物。

項 2. 生分解性樹脂が、脂肪族ポリエステルである項 1 記載の生分解性樹脂組成物。

項 3. 生分解性樹脂が、ポリヒドロキシブチレート、ポリ乳酸、ポリカブロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート／アジペート、ポリブチレンサクシネートカーボネート、ポリビニルアルコール及び酢酸セルロースからなる群から選択されるいづれか少なくとも 1 種である
15 20 項 1 記載の生分解性樹脂組成物。

項 4. 生分解性樹脂がポリ乳酸系重合体である項 1 記載の生分解性樹脂組成物。

項 5. ポリ乳酸系重合体が、乳酸の（共）重合体（ポリ乳酸）、または環状ラクトン、グリコール酸、 α -ヒドロキシ酪酸、 α -ヒドロキシイソ酪酸、 α -ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシペンタン酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシヘプタン酸、ヒドロキシオクタン酸、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、
25

コハク酸及びセバチン酸より選択される少なくとも1種と乳酸との共重合体から選択される少なくとも1種である項4記載の生分解性樹脂組成物。

項6. 生分解性樹脂が、ポリ乳酸である項1記載の生分解性樹脂組成物。

項7. 生分解性樹脂が、20,000以上の数平均分子量を有し、かつ70℃以上の融点を有するものである項1記載の生分解性樹脂組成物。

項8. マンナン分解物が、マンノオリゴ糖、ガラクトマンナン分解物及びグルコマンナン分解物よりなる群から選択される少なくとも1種である項1に記載の生分解性樹脂組成物。

項9. 生分解性樹脂100重量%に対して、マンナン分解物を0.05～40重量%の割合で含有する項1記載の生分解性樹脂組成物。

項10. 生分解性樹脂100重量%に対して、マンナン分解物を1～40重量%の割合で含有する項1記載の生分解性樹脂組成物。

項11. さらに結晶核剤を含有する項1記載の生分解性樹脂組成物。

項12. 結晶核剤がタルク、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム及び酸化チタンよりなる群から選択される少なくとも1種である項11記載の生分解性樹脂組成物。

25 さらに本発明は上記に掲げる生分解性樹脂組成物を成形加工して調製される成形品であり、例えば生分解性製品、抗菌バリア性製品等を例示することができる。

発明を実施するための形態

本発明で用いられるマンナン分解物とは、マンナンの分解物であってマンノースを構成成分として有する化合物である。

マンナンとは、マンノースを主な構成成分とする多糖類であり、次の分類に属するものが例示される；

① 植物由来のマンナン：かかるマンナンにはココナツ椰子から得られるコプラミール、フーク、南アフリカ産椰子科植物 *Huacra Paim*、ツクネイモマンナン、ヤマイモマンナン等が包含される。

② グルコマンナン：グルコースとマンノースから構成される多糖類であり、かかるマンナンにはコンニヤクイモ、ユリ、スイセン、ヒガンバナ地下茎から得られるマンナンが包含される。

③ ガラクトマンナン：ガラクトースとマンノースから構成される多糖類であり、かかるマンナンにはローカストビーンガム、大豆種皮由来のソイビーンフル、タムソンガム、タラガム、グアガム等から得られるマンナンが包含される。

④ マンノース以外に2種類以上の糖から構成されるマンナンであり、針葉樹の木質部に含まれるD-ガラクト-D-グルコ-D-マンナンのほか、キサンタンガム等から得られるマンナンが包含される。

本発明で用いられるマンナン分解物は、上記各種のマンナンを任意の方法で分解することによって得ることができる。マンナンの分解方法としては、例えば多糖分解酵素（マンナーゼ、ガラクトマンナーゼ、グルコマンナーゼ等）または該酵素を産生する細菌類を直接用いて分解する生化学的分解方法；酸やアルカリなどを用いて分解する化学的分解方法；高速攪拌、剪断機などを用いて

分解する物理的分解方法などが知られており、本発明ではこれら の方法で分解され生成されるマンナン分解物を広く用いることができる。なお、本発明で用いるマンナン分解物は、上記任意の分解方法で得られ得るものであればよく、実際の取得方法が上記分解方法である必要はない。

マンナン分解物としては、具体的には、 $\beta-1,4$ マンノピオース、 $\beta-1,4$ マンノトリオース、 $\beta-1,4$ マンノテトラオース、メチル β -マンノシド等の $\beta-1,4$ マンノオリゴ糖； $\beta-1,4$ マンノピオース、 $\beta-1,4$ マンノトリオース若しくは $\beta-1,4$ マンノテトラオースに1又は2のガラクトースが分枝結合してなる $\beta-1,6$ ガラクトマンノオリゴ糖、 $\beta-1,4$ ガラクトマンノオリゴ糖、 $\alpha-1,6$ ガラクトマンノオリゴ糖等のマンノオリゴ糖；コブラ粕、コーヒー粕、グアガム又はローカストビーンガム等をマンナナーゼで分解して得られるオリゴ糖などのガラクトマンナン分解物；マンノトリオースやマンノテトラオース等に $\beta-1,4$ 結合によりグルコース又はマルトースが結合したオリゴ糖；コンニャクに含まれるグルコマンナン分解物などを挙げることができる。

本発明においてマンナン分解物は、簡便には商業的に入手できるものを使用することができる。また、例えばガラクトマンナン分解物は、ローカスト、タラ又はグアプラント等の種子から水抽出又はアルコール沈殿などの方法でガラクトマンナンを抽出し、次いで酸またはガラクトマンナーゼなどの酵素で分解処理し、分子量5,000～50,000、好ましくは10,000～20,000を有する画分を分画することによっても取得することができる。さらにグル

コマンナン分解物はコンニャク粉を水で膨潤させてコンニャク糊とし、これをグルコマンナーゼにより分解処理することによっても取得することができる。なお、これらのマンナン分解物は、精製品および粗精製品の別を問わず、また水溶液やゲル等の液状物若しくは半液状物であっても、粉末や顆粒等の固形状であってもまた乾燥品などの任意の形態を有していてもよい。

なお、本発明においてはマンナン分解物としてマンナン分解物の誘導物質を使用することもできる。かかる誘導物質とは、マンナン分解物のヘミアセタール性水酸基と他の物質を脱水的縮合反応で結合して生じた物質を広く意味する。ここでヘミアセタール性水酸基と結合する他の物質としては、リボース、アスコルビン酸、アクリル酸、スチレン、高級アルコール及びこれらの誘導体、並びに脂肪族エーテル、長鎖エポキシ誘導体等を例示することができる。またマンナン分解物の誘導物質には、イソプロピリデン誘導体、ベンジリデン誘導体、ブチレングリコール誘導体、多価アルコール誘導体、ピロリドン誘導体が含まれる。

本発明において用いられる生分解性樹脂は、土や海などの自然環境に存在する微生物又は酵素の作用によって分解される樹脂（プラスチック）を意味するものである。かかる生分解性樹脂は、従来公知の生分解性樹脂であれば特に制限されず、微生物產生型樹脂、天然高分子型樹脂、合成高分子型樹脂、天然-合成高分子複合型樹脂などに属する任意の樹脂であることができる。具体的には、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリヒドロキシブチレート・バリレートなどの脂肪族ポリエステル；ポリビニルアルコール、アセルセルロース、メチルセルロース、

エチルセルロース、ポリ- β -ヒドロキシ酪酸及びその共重合体、ポリブチレンサクシネート及びその共重合体、デンプンとカプロラクトンとの複合体などを例示することができる。

5 好ましくは脂肪族ポリエステル及びポリビニルアルコールである。中でも比較的コストが安く、耐熱性に優れ、また溶融成形可能な熱可塑性樹脂である脂肪族ポリエス

テルが好ましい。

10 なお、ポリビニルアルコールからなる生分解性プラスチックとして市販ないし試作されている例としては、商品名「ポバール」（クラレ製）を挙げることができる。

15 脂肪族系ポリエステルとしては、3-ヒドロキシ酪酸の単独重合体からなるポリエステル樹脂、3-ヒドロキシ酪酸と他のオキシ脂肪酸との共重合体ポリエステル樹脂などのポリエステル系樹脂、ポリ乳酸系樹脂、ポリカプロラクトン系樹脂、グリコールと脂肪族ジカルボン酸またはその無水物を主成分とする脂肪族ポリエステル等が例示される。これらの樹脂で市販ないし試作されている例としては、商品名「バイオポール」（ポリヒドロキシブチレート／ヒドロキシパリレート・コポリマー、日本モンサント社製）、商品名「レイシア」（ポリ乳酸、三井化学社製）、商品名「ラクティー」（ポリ乳酸、島津製作所社製）、商品名「エコプレイ」（ポリ乳酸、Cargill-Dow社製）、商品名「ユーペック」（ポリブチレンサクシネートカーボネート、三菱ガス化学社製）、商品名「ルナーレSE」（ポリエチレンサクシネート、日本触媒社製）、商品名「ビオノーレ#1000」（ポリブチレンサクシネート、昭和高分子社製）、商品名「ビオノーレ#3000」（ポリブチレンサクシネート／アジペート・コボ

リマー、昭和高分子社製)、商品名「セルグリーンPH」「セルグリーンP-HB」(ポリカプロラクトン、ダイセル化学社製)等が挙げられる。

また、これらの脂肪族系ポリエステルに澱粉を混合したブレンド物も挙げられ、市販例としては日本合成化学社製「マターピー」あるいはチッソ社製「ノボン」等がある。以上に挙げた樹脂は2種以上をブレンドして用いてもよい。

これらの脂肪族系ポリエステルの中でも好ましい例としては、グリコールと脂肪族ジカルボン酸またはその無水物を主成分とする脂肪族ポリエステル、及びポリ乳酸系重合体が挙げられる。

上記グリコールとしては、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,8-ヘキサンジオール、15 デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。これらのグリコールは2種以上を併用してもよい。脂肪族カルボン酸(またはその無水物)としては、コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、無水コハク酸、無水アジピン酸等が挙げられる。これらは2種以上を併用してもよい。また、脂肪族ポリエステルは、さらにジイソシアナート、オキサゾリン、ジエポキシ化合物あるいはその他のカップリング剤を用いてカップリング反応を行わせ高分子量化したものであってもよい。

25 ポリ乳酸系の重合体としては、乳酸の(共)重合体(ポリ乳酸)、乳酸に、 ϵ -カブラクロン等の環状ラクトン類;グリコール酸、 α -ヒドロキシ酪酸、 α -ヒドロキシイソ酪酸、 α -ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシペニタン酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシヘプタン

酸、ヒドロキシオクタン酸等のオキシ酸類；エチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,4-ブタンジオールなどのグリコール類；コハク酸、セバチン酸等のジカルボン酸類が一種又は二種以上共重合されたものを5例示することができる。なお、共重合体には、ランダム共重合体および／またはブロック共重合体を用いることができる。好ましくは、ポリ乳酸である。

ポリ乳酸としては、乳酸単独の重合体でも使用できるが、分子量600以上のポリエチレングリコールを0.1010%モル比、脂肪族ポリエステルを0.1~80%モル比又はポリカプロラクトンを0.1~80%モル比の割合で共重合させたものであってもよい。好ましくは分子量2,000~20,000のポリエチレングリコール、脂肪族ポリエステル又はポリカプロラクトンを1~50%モル比の割合で共重合させたものを例示することができる。15

乳酸は立体異性体を有するモノマーであり、L-乳酸及びD-乳酸が存在するが、本発明で用いられる乳酸はそれの何れでもよく、またそれらの異性体の混合物であってもよい。好ましくは光学純度が少なくとも60%、20更に好ましくは80%以上である。光学純度が低い場合にはポリマーの結晶性が低くなり、ポリマーの耐熱性、力学的特性が低下する傾向にある。また弾性率の高いものが望ましい場合は、L体が70%以上、好ましくは90%以上あることが望ましい。

25 本発明で用いられる生分解性樹脂は、いずれも公知の方法で製造することができ、例えばポリ乳酸についても、乳酸を直接脱水重縮合する方法、あるいは乳酸を脱水してラクチドを合成した後、ラクチドを開環重合する方法などの公知の手段で製造できる。簡便には市販の生分解

性樹脂が使用でき、例えば現在市販もしくは試作されているものとしては、前述するもの以外に、商品名「ビオグリーン」（ポリヒドロキシブチレート、三菱ガス化学社製）、商品名「コーンポール」（修飾澱粉、日本コンスターチ社製）、商品名「セルグリーンPCA」（酢酸セルロース、ダイセル化学工業社製）、商品名「ドロンCC」（キトサン／セルロース／澱粉、アイセロ化学社製）及び商品名「セルグリーン」（酢酸セルロース系、ダイセル化学社製）等を例示することができる。

本発明で用いられる生分解性樹脂は、機械的強度の点で、数平均分子量として約20,000以上、好ましくは40,000以上、より好ましくは60,000以上、さらに好ましくは100,000以上を有するものであることが好ましい。また、耐熱性の観点から、融点が70℃以上、好ましくは100℃以上、より好ましくは160℃程度であることが好ましい。

上記生分解性樹脂とマンナン分解物との配合割合は用いる生分解性樹脂やマンナン分解物の種類によっても異なり一概に規定することはできない。一般に生分解性樹脂に対して添加配合するマンナン分解物の割合を変えることにより、得られる生分解性樹脂組成物の分解速度や細菌吸着性等の機能を調節することができる。マンナン分解物の割合が多くなると、生分解性並びに細菌吸着性は向上し、抗菌バリア性並びに速い分解性が要求される用途に適している。また高い強度が要求される場合は、マンナン分解物としてマンノース比率が80%以下のガラクトマンノオリゴ糖を使用することが好ましい。このように各成分の好ましい配合範囲は、樹脂組成物の用途によって大幅に異なり、強度等の物性、細菌吸着性並び

に生分解性などの各種機能の兼ね合いから適宜決定することができる。

通常、機械的強度の観点からは、生分解性樹脂100重量%に対して、通常マンナン分解物を0.05～40重量%、好ましくは0.5～10重量%、より好ましくは1～5重量%の割合で配合することが適当である。

また分解速度（生分解性）並びに細菌吸着性の観点からは、生分解性樹脂100重量%に対して、通常マンナン分解物を1～40重量%、好ましくは5～20重量%、より好ましくは5～10重量%の割合で配合することが適当である。

本発明の生分解性樹脂組成物には、機能性を向上させる目的乃至は更に新たな機能を付加する目的で、必要に応じて、顔料、酸化防止剤、帶電防止剤、艶消剤、劣化防止剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、滑り剤、フィラー、カーボンブラック、増粘剤、鎖延長剤、架橋剤、結晶核剤、可塑剤、安定剤、粘度安定剤等を任意の割合で添加することができる。とりわけ、タルク、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタンなどの結晶核剤を添加することは、熱成形時の結晶化を促進させて成形品の耐熱性や機械的強度を向上させる点で好ましい。また、本発明の効果を妨げないことを限度として、澱粉や加工澱粉、ペクチン、キチン、キトサン、アルギン酸又はその塩、キシロース、セルロース、またはカルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体等を配合することも特に制限されない。

本発明の生分解性樹脂組成物は、上記生分解性樹脂とマンナン分解物を加熱混合することによって調製することができる。

5 生分解性樹脂とマンナン分解物との混合方法は特に制限されない。例えば、生分解性樹脂を加熱しながらマンナン分解物を添加しロールミールなどの混練機で混合する方法、押出機中で両者を溶融混練する方法、ブロー成形、発泡成形等を例示することができる。加熱する温度は、通常120～250℃の範囲を挙げることができるが、生分解性を考えると120～160℃が好ましい。

10 得られた生分解性樹脂組成物は、加熱時に押し出し成形鋳型に注入する方法などで加工することができ、また溶剤に溶かして膜状、シート状、フィルム状、ネット状に成形することもできる。

かくして本発明の生分解性樹脂組成物は、フィルム、シート、板体、発泡体、ボトル状などの各種に形状に成形することが可能である。従って、本発明の樹脂組成物は、トレー、発泡トレー、ストレッチフィルム、シュリンクフィルム、飲料用ボトル、歯ブラシ用ブリスター等の包装資材；ハウス用フィルム、トンネルフィルム、マルチフィルム、植生フィルム、苗木用ポット、種ひも、肥料・農薬の被覆材等の農業・園芸用資材；植生ネット、20 重袋、工事用型枠、土木用シート、芝止め杭などの土木用資材；漁網、海苔網、養殖用網、釣り糸、釣り餌袋などの漁業用資材；紙おむつや生理用品等の防水シート並びに包装材；注射器などの医療器具；ゴミ袋、レジ袋、ポリ袋、水切りネット、皿・スプーン・フォークなどのラミネーション容器、結束テープ、歯ブラシや剃刀の柄、シャンプー・リンス用ボトル、化粧品ボトル、ペン、マーカー等の日用品や雑貨品；骨接合材、縫合材、創傷被覆材などの医療用資材；空気清浄用フィルター；その他磁気カード、ラベル、離型紙、ゴルフティ等、各種の用

途に好適に使用することができる。

また本発明の生分解性樹脂組成物は、そのままの状態でまたは任意の形態に調製した後、任意の生分解性樹脂に配合、ブレンドして使用することもできる。これによつて、従来の生分解性樹脂並びにそれから調製される生分解性樹脂製品（成形体）のコストを抑えて、生分解性を改善向上させることができる。また、従来の生分解性樹脂に新たな機能（抗菌バリア性）を付与することができる。

10

実施例

以下、実施例を掲げて、本発明を詳しく説明する。ただし、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

15

実施例 1

マンナン分解物としてガラクトマンノオリゴ糖（株）C・P・R製）を用いた。生分解性樹脂としてポリ乳酸（ラクティ#9000：島津製作所）を用い、該ポリ乳酸、タルク及びガラクトマンノオリゴ糖を50：40：10の重量比率で混合した後、120℃に加温したプラベンドープラストグラフ中で30分間混練した。さらに得られた混合物に1：1の重量比率でポリ乳酸（ラクティ#1012：島津製作所）を配合し、高速ミキサーで30分間混練し、試験用押し出し機にて加熱溶融してペレット化した。得られたペレットを肉厚500μm程度を有するシート状に成形した〔ラクティ#1012：（ラクティ#9000 50%／タルク 40%／ガラクトマンノオリゴ糖 10%）=50：50〕。これを幅100mm、長さ100mmにカットして試験に供した。

比較例 1

実施例 1においてガラクトマンノオリゴ糖に代えてタルクを用いる以外は、実施例 1と同様の調製法で樹脂組成物を調製しシート状に成形した〔ラクティ # 1012 : 5 (ラクティ # 9000 50% / タルク 50%) = 50 : 50〕。

比較例 2

実施例 1においてタルク及びガラクトマンノオリゴ糖に代えてコーンスタークを用いる以外は、実施例 1と同様の調製法で樹脂組成物を調製しシート状に成形した〔ラクティ # 1012 : (ラクティ # 9000 50% / コーンスターク 50%) = 50 : 50〕。

実験例

実施例 1並びに比較例 1及び2で調製したシート状の生分解性樹脂組成物について、次の項目について測定することにより、その物性並びに機能を評価した。

1. 機械的物性

破壊強度及び破壊伸度をJIS K-7113に規定される方法に準じて測定した。測定は温度 17°C、湿度 50% の条件で実施した。結果を表 1に示す。尚、破壊強度及び破壊伸度は下式に従って算出した。

$$25 \quad \text{破壊強度 (N/cm²)} = \text{破壊加重 (N)} / \text{断面積 (cm²)}$$

$$\text{破壊伸度 (\%)} = [(\text{破壊伸び - スパン長}) / \text{スパン長}] \times 100$$

【表 1】

	実施例 1 †	比較例 1 †	比較例 2
厚み (mm)	0.503	0.491	0.504
破壊強度 (N/cm ²)	4448.9	4753.5	3364.0
破壊伸度 (%)	1.4	1.8	1.5

5

† 実施例 1 及び比較例 2 の結果はサンプル数 9 個の平均値、
比較例 1 の結果はサンプル数 5 個の平均値

10

この結果からわかるように、生分解性樹脂にマンナン分解物を配合しても、生分解性樹脂が本来有する破壊強度や破壊伸度等の機械的特性にほとんど影響を及ぼさないことが確認された。

15

2. 生分解性評価

20

実施例 1 及び比較例 1 の記載に従って 10cm × 10cm、厚さ 0.2cm の平板フィルムを調製し、このフィルム各 5 枚を 1) 活性汚泥、及び 2) 土中に埋設して、生分解性をその重量変化によって調べた。重量の減少（重量減量率 %）は、平板フィルムが生分解を受ける程度を示す。結果を表 2 に示す。なお、実施例 1 のフィルムについての結果はサンプル数 9 個の平均値、比較例 1 のフィルムについての結果はサンプル数 5 個の平均値である。

25

【表 2】

1) 活性汚泥 (下水処理場) による生分解性

	重量減量率%	
	実施例 1	比較例 1
初発 (0 時間)	0	0
1 ヶ月後	8 6 . 1	3 0 . 1
2 ヶ月後	9 1 . 6	6 3 . 2
3 ヶ月後	9 8 . 1	7 8 . 5

2) 土中埋設による生分解性

	重量減量率%	
	実施例 1	比較例 1
初発 (0 時間)	0	0
1 ヶ月後	6 8 . 6	1 6 . 4
2 ヶ月後	8 8 . 4	4 0 . 9
3 ヶ月後	9 2 . 1	5 4 . 3

この結果から、生分解性樹脂にマンナン分解物を配合することによって、生分解性樹脂が本来有する生分解性が有意に向上することが確認された。

3. 細菌の吸着性評価

実施例 1 及び比較例 1 の記載に従って $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 、厚さ 0.2cm の平板フィルムを調製し、このフィルム各 5 枚を 100ml の菌培養液 (大腸菌、菌数 2×10^8 個/ ml) の入った 500ml 容量のフラスコに入れ、振盪処理した。

次いでフィルムを取り出して、この液の菌数を測定して減少した菌数から吸着率を測定した。結果を表 3 に示す。なお、実施例 1 のフィルムについての結果はサンプル数 9 個の平均値、比較例 1 のフィルムについての結果はサ

ンブル数 5 個の平均値である。

【表 3】

	細菌吸着率 %	
	実施例 1	比較例 1
初発 (0 時間)	0	0
10 分後	27.8	0.2
30 分後	84.5	0.9
60 分後	90.9	4.3

10

この結果から、本発明の生分解性樹脂組成物は生分解性樹脂にマンナン分解物を配合することによって、著しく菌吸着能が向上することが確認された。

15

産業上の利用可能性

本発明の生分解性樹脂組成物並びにその成形品は、土中や水中などの自然界において、細菌若しくは酵素の働きで、有毒物質を発生することなく速やかに分解消失するものであるため、使用後、粉碎するか又はそのままの状態で、土中に埋設するあるいは水中に投入することにより廃棄処理することができる。

特に生分解性樹脂としてポリ乳酸系重合体を用いて調製される本発明の生分解性樹脂組成物は、透明性を有し、韌性、柔軟性及び耐衝撃性に著しく優れた生分解性プラスチック（生分解性製品）として有用である。このため、特に強度が要求される飲料用ボトルやシャンプー・リンス用ボトルや化粧品ボトル等のペットボトル、工事用型枠や杭などの土木用資材、漁網や釣り糸などの漁業用資材、ビニールハウスや植生のための農業用資材、植生用

5 資材、スプーンやフォークなどのラミネーション容器、歯ブラシや剃刀等の柄、骨接合材や縫合材などの医療用資材、ゴルフティ等のスポーツ用具、筆箱や下敷き等の文具、衣料及び産業用繊維製品、オムツ、生理用品、ガーゼ、貼着剤などの衛生・医療関連資材等に好適に用いることができる。

10 また本発明の生分解性樹脂組成物は、マンナン分解物の配合量を調節することによって、さらに細菌を吸着する性質を備えることができる。例えばかかる生分解性樹脂組成物を利用した繊維製品（衣類）によれば、一旦吸着した細菌は脱離しにくいため、細菌の飛散を防止することができ、例えば院内感染防止に有効な抗菌バリア性繊維製品として有用である。

15 また、本発明によれば、生分解性樹脂にマンナン分解物を配合することによって、生分解性樹脂単独から構成される生分解性プラスチック（生分解性製品）の機械的物性は殆どそのままに、それよりも安いコストで生分解性プラスチック（生分解性製品）を提供することができる。

20

25

請求の範囲

1. 生分解性樹脂及びマンナン分解物を含有することを特徴とする生分解性樹脂組成物。

5

2. 生分解性樹脂が、脂肪族ポリエステルである請求項1記載の生分解性樹脂組成物。

3. 生分解性樹脂が、ポリヒドロキシブチレート、ポリ10 乳酸、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート／アジペート、ポリブチレンサクシネートカーボネート、ポリビニルアルコール及び酢酸セルロースからなる群から選択されるいづれか少なくとも1種である請求項1記載の生分解性樹脂組成物。

15

4. 生分解性樹脂がポリ乳酸系重合体である請求項1記載の生分解性樹脂組成物。

5. ポリ乳酸系重合体が、乳酸の（共）重合体（ポリ乳20 酸）、または環状ラクトン、グリコール酸、 α -ヒドロキシ酪酸、 α -ヒドロキシイソ酪酸、 α -ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシペンタン酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシヘプタン酸、ヒドロキシオクタン酸、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 4-ブタジオール、コハク酸及びセバチン酸より選択される少なくとも1種と乳酸との共重合体から選択される少なくとも1種である請求項4記載の生分解性樹脂組成物。

6. 生分解性樹脂が、ポリ乳酸である請求項1記載の生

分解性樹脂組成物。

7. 生分解性樹脂が、20,000以上の数平均分子量を有し、かつ70℃以上の融点を有するものである請求項1記載の生分解性樹脂組成物。
5

8. マンナン分解物が、マンノオリゴ糖、ガラクトマンナン分解物及びグルコマンナン分解物よりなる群から選択される少なくとも1種である請求項1に記載の生分解性樹脂組成物。
10

9. 生分解性樹脂100重量%に対して、マンナン分解物を0.05～40重量%の割合で含有する請求項1記載の生分解性樹脂組成物。

15

10. 生分解性樹脂100重量%に対して、マンナン分解物を1～40重量%の割合で含有する請求項1記載の生分解性樹脂組成物。

20

11. さらに結晶核剤を含有する請求項1記載の生分解性樹脂組成物。

25

12. 結晶核剤がタルク、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム及び酸化チタンよりなる群から選択される少なくとも1種である請求項11記載の生分解性樹脂組成物。

13. 請求項1記載の生分解性樹脂組成物を成形加工して調製される生分解性製品。

14. 請求項1記載の生分解性樹脂組成物から調製される
抗菌バリア性製品。

5

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08725

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C08L101/16, C08L5/14, C08L67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 11-46722, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 23 February, 1999 (23.02.99), Claims; example (Family: none)	1,8-10
PX	JP, 2000-325047, A (Taiyo Kagaku Co., Ltd.), 28 November, 2000 (28.11.00), Claims; example (Family: none)	1,8-10
A	US, 5532350, A (RHONE POULENC INC), 02 July, 1996 (02.07.96), Claims; example & JP, 08-059891, A Claims; example & EP, 668078, A2	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 March, 2001 (19.03.01)

Date of mailing of the international search report
27 March, 2001 (27.03.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/08725

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C1' C08L101/16, C08L5/14, C08L67/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C1' C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-46722, A (旭化成工業株式会社) 23. 2月. 1999 (23. 02. 99), 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 8-10
P X	JP, 2000-325047, A (太陽化学株式会社) 28. 1 月. 2000 (28. 11. 00), 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 8-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 19. 03. 01	国際調査報告の発送日 27.03.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤本 保 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	US, 5532350, A (RHONE POULENC IN C) 2. 7月. 1996 (02. 07. 96), 特許請求の範囲、実施例 & JP, 08-059891, A, 特許請求の範囲、実施例 & EP, 668078, A2	1-14